

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018286

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-021192  
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 9 日  
Date of Application:

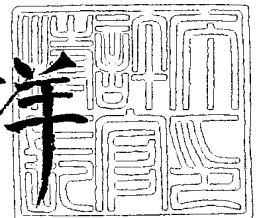
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 2 1 1 9 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 2 1 1 9 2 ]

出   願   人            T D K 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P06945  
【提出日】 平成16年 1月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01F 1/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 長岡 淳一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 村瀬 琢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 皆地 良彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 高川 建弥  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 梅田 秀信  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 伊藤 昇  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 倉澤 俊佑  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003067  
    【氏名又は名称】 T D K株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100100077  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大場 充  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 085823  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

組成式が  $A O \cdot m (F e O) \cdot n (F e_2 O_3)$  (ただし、 $m=1.5 \sim 2.1$ 、 $n=6.45 \sim 8.15$ 、 $A$ は、 $Sr$ 、 $Ba$  及び  $Pb$  から選択される少なくとも 1 種の元素) で表される組成物を主成分とし、

第 1 副成分として  $Ca$  成分及び  $Si$  成分の 1 種又は 2 種を  $CaCO_3$ 、 $SiO_2$  換算で、 $CaCO_3 : 0.3 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ 、 $SiO_2 : 0.2 \sim 1.4 \text{ wt} \%$  を含有し、且つ

、第 2 副成分として  $Ce$  成分を  $CeO_2$  換算で  $CeO_2 : 0.001 \sim 0.6 \text{ wt} \%$  を含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

## 【請求項 2】

前記組成式において、 $m=1.6 \sim 2.0$ 、 $n=7.2 \sim 8.1$ 、

第 1 副成分として  $Ca$  成分及び  $Si$  成分の 1 種又は 2 種を  $CaCO_3$ 、 $SiO_2$  換算で、 $CaCO_3 : 0.4 \sim 1.5 \text{ wt} \%$ 、 $SiO_2 : 0.2 \sim 1.0 \text{ wt} \%$  を含有し、且つ

、第 2 副成分として  $Ce$  成分を  $CeO_2$  換算で  $CeO_2 : 0.01 \sim 0.4 \text{ wt} \%$  を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のフェライト磁性材料。

## 【請求項 3】

前記フェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフェライト磁性材料。

## 【請求項 4】

前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が  $0.6 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のフェライト磁性材料。

## 【請求項 5】

前記フェライト磁性材料は、六方晶  $W$  型フェライトが主相をなすことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフェライト磁性材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁性材料

【技術分野】

【0001】

本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  に代表されるマグネトプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

【0003】

M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化 ( $4\pi\text{I}_s$ ) が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特許文献1 (特表2000-501893号公報) には、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であり、 $n$  が7.2~7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、 $(BH)_{\text{max}}$  が5MGOe以上のW型フェライト磁石が開示されている。このW型フェライト磁石は、1)  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を所要のモル比で混合する、2) 原料粉末にCを添加する、3) 仮焼する、4) 仮焼後に  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、Cをそれぞれ添加する、5) 平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 以下に粉碎する、6) 得られた粉碎粉を磁場中で成形する、7) 非酸化性雰囲気中で焼成する、の各工程を経て製造されることが記載されている。

また、特許文献2 (特開平11-251127号公報) には、従来のM型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成のW型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で  $\text{MO} \cdot x\text{FeO} \cdot (y-x/2)\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MはBa、Sr、Pb、Laの内の1種または2種以上)、 $1.7 \leq x \leq 2.1$ 、 $8.8 \leq y \leq 9.3$  で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。

【0004】

【特許文献1】 特表2000-501893号公報

【特許文献2】 特開平11-251127号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、W型のフェライト磁石は、基本的な組成 (主組成) の他に副成分を添加して作製される。この副成分は、焼結性の向上等を目的として添加されている、W型のフェライト磁石にとって重要な要素である。特許文献1及び特許文献2において  $\text{CaCO}_3$  (又は  $\text{CaO}$ ) 及び  $\text{SiO}_2$  が典型的に用いられているが、W型のフェライト磁石においては他の成分についての検討は未だ不十分であった。

そこで本発明では、添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上したW型を主相とするフェライト磁性材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、 $\text{CaCO}_3$  (又は  $\text{CaO}$ ) 及び/又は  $\text{SiO}_2$  を所定量添加し、さらに副成分として  $\text{CeO}_2$  を添加した場合に、 $\text{CaCO}_3$  (又は  $\text{CaO}$ ) 及び/又は  $\text{SiO}_2$  を添加しただけでは得ることのできない高い磁気特性が得られることを知見した。

本発明は、以上の知見に基づいてなされたもので、組成式が  $\text{AO} \cdot m(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (ただし、 $m=1.5 \sim 2.1$ 、 $n=6.45 \sim 8.15$ 、Aは、Sr、B

a 及び P b から選択される少なくとも 1 種の元素) で表される組成物を主成分とし、第 1 副成分として Ca 成分及び Si 成分の 1 種又は 2 種を  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  換算で、 $\text{CaCO}_3$ : 0.3~3.0 wt%、 $\text{SiO}_2$ : 0.2~1.4 wt% を含有し、且つ、第 2 副成分として Ce 成分を  $\text{CeO}_2$  換算で  $\text{CeO}_2$ : 0.001~0.6 wt% 含有することを特徴とするフェライト磁性材料である。

本発明のフェライト磁性材料によれば、主成分と副成分との組成を最適化することによって、3.3 kOe 以上の保磁力 (HcJ) 及び 4.6 kG 以上の残留磁束密度 (Br) を兼備することを可能とする。

#### 【0007】

本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト焼結磁石に適用する場合、その焼結体は平均結晶粒径が  $0.6 \mu\text{m}$  以下であることが望ましい。また、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性相として磁気記録媒体を構成することもできる。

#### 【0008】

本発明によるフェライト磁性材料は、六方晶 W 型フェライト (W 相) が主相をなすことが望ましい。ここで、主相とは、X 線回折強度から算定される W 相のモル比が 70% 以上であることをいう。本発明のフェライト磁性材料によれば、W 相を単相とする、すなわち、W 相のモル比をほぼ 100% とすることも可能である。

#### 【発明の効果】

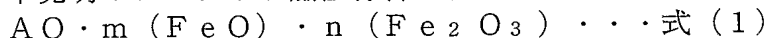
#### 【0009】

本発明によれば、添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上した W 型を主相とするフェライト磁性材料を提供することができる。このフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、磁気記録媒体の磁性膜を構成することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明のフェライト磁性材料は、以下の組成式 (1) からなる主組成を有している。



(ただし、 $m=1.5 \sim 2.1$ 、 $n=6.45 \sim 8.15$ 、A は、Sr、Ba 及び P b から選択される少なくとも 1 種の元素)

A としては、Sr 及び Ba の少なくとも 1 種が好ましく、磁気特性の観点から Sr が特に好ましい。

m は  $1.5 \sim 2.1$  の範囲とする。m が 1.5 未満になると、飽和磁化 ( $4\pi \text{Is}$ ) が W 相よりも低い M 相、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) 相が生成して、飽和磁化 ( $4\pi \text{Is}$ ) が低下してしまう。一方、m が 2.1 を超えると、スピネル相が生成して、保磁力 (HcJ) が低下してしまう。よって、 $m=1.5 \sim 2.1$  の範囲とする。m の望ましい範囲は  $m=1.6 \sim 2.0$ 、より望ましい範囲は  $m=1.6 \sim 1.9$  である。

n は、 $6.45 \sim 8.15$  の範囲とする。n が 6.45 未満になると、保磁力 (HcJ) が低下してしまうからである。一方、n が 8.15 を超えると、残留磁束密度 (Br) が低下してしまうからである。n の望ましい範囲は  $7.2 \sim 8.1$ 、さらに望ましい範囲は  $7.5 \sim 8.0$  である。

#### 【0011】

本発明のフェライト磁性材料は、式 (1) で示した主組成の他に、例えば  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  に起因する Ca 成分及び/又は Si 成分を含有する。さらに、 $\text{CeO}_2$  に起因する Ce 成分を含んでいる。具体的には後述する実施例で述べるが、これら成分を含むことにより、保磁力 (HcJ)、結晶粒径の調整等を行うことができ、高いレベルで保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (Br) を兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。

## 【0012】

第1副成分としてのCa成分、Si成分は $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 換算で、 $\text{CaCO}_3$ : 0.3~3.0wt%、 $\text{SiO}_2$ : 0.2~1.4wt%とする。

$\text{CaCO}_3$ が0.3wt%未満、 $\text{SiO}_2$ が0.2wt%未満では、 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ の添加効果が不十分である。また、 $\text{CaCO}_3$ が3.0wt%を超えると磁気特性低下の要因となるCaフェライトを生成するおそれがある。さらに、 $\text{SiO}_2$ が1.4wt%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCa成分、Si成分の量は $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 換算で、 $\text{CaCO}_3$ : 0.3~3.0wt%、 $\text{SiO}_2$ : 0.2~1.4wt%とする。 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ は、各々、 $\text{CaCO}_3$ : 0.4~1.5wt%、 $\text{SiO}_2$ : 0.2~1.0wt%の範囲で含むことが望ましく、さらには $\text{CaCO}_3$ : 0.6~1.2wt%、 $\text{SiO}_2$ : 0.3~0.8wt%の範囲で含むことが望ましい。

## 【0013】

第2副成分としてのCe成分は $\text{CeO}_2$ 換算で $\text{CeO}_2$ : 0.001~0.6wt%だけ含む。 $\text{CeO}_2$ が0.001wt%未満では添加効果が不十分である。また、 $\text{CeO}_2$ が0.6wt%を超えるとW相を主相とすることが困難であるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCe成分は $\text{CeO}_2$ 換算で $\text{CeO}_2$ : 0.001~0.6wt%だけ含むこととする。望ましい $\text{CeO}_2$ の量は0.01~0.4wt%、さらに望ましい $\text{CeO}_2$ の量は0.01~0.3wt%である。

なお、Ca成分は $\text{CaCO}_3$ 以外にCaOの形態として添加することができる。Si成分、Ce成分も、それぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 以外の形態で添加することもできる。

## 【0014】

本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、A元素(Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)、Fe、第1副成分及び第2副成分以外の成分の含有を排除するものではない。例えば、 $\text{Fe}^{2+}$ サイトまたは $\text{Fe}^{3+}$ サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

## 【0015】

本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フェュエルポンプ用、パワーウインド用、ABS(アンチロック・ブレーキ・システム)用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDローディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ等に好適に使用される。

## 【0016】

本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに望ましい平均粒径は  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  である。

ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBR（アクリロニトリルブタジエン）ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行ってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

#### 【0017】

本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式（1）で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

#### 【0018】

次に、本発明のフェライト磁性材料の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼工程、解砕工程、粉碎工程、磁場成形工程、熱処理工程及び本焼成工程を含む。

$\text{Fe}^{2+}$  は大気中では  $\text{Fe}^{3+}$  になりやすいため、 $\text{Fe}^{2+}$  を安定制御するために熱処理温度、焼成雰囲気等を制御することが望ましい。以下、各工程について説明する。

#### 【0019】

##### <配合工程>

まず、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）粉末と、A元素としてSrを選択した場合には  $\text{SrCO}_3$  粉末を準備する。そして、 $\text{SrCO}_3$  粉末、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）粉末を、主組成が上記した組成式（1）になるように秤量する。具体的には、 $\text{SrCO}_3$  粉末及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末をモル比で  $1:7.9 \sim 1:9.3$  の範囲とすればよい。この際、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために第1副成分（ $\text{CaCO}_3$  及び／又は  $\text{SiO}_2$ ）及び第2副成分（ $\text{CeO}_2$ ）を添加することができる。添加量は先に述べたとおりである。本発明においてはさらに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等の粉末を添加してもよい。ただし、第1副成分及び第2副成分はこの段階で添加することなく、 $\text{SrCO}_3$  粉末及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を仮焼した後に添加することもできる。秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で  $1 \sim 16$  時間混合・粉碎する。

なお、以下では  $\text{SrCO}_3$  粉末及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を用いる例を説明するが、A元素は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。Feについても同様で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）以外の化合物として添加することもできる。さらに、A元素とFeを含む化合物を用いることも可能である。

#### 【0020】

##### <仮焼工程>

配合工程で得られた混合粉末材料を  $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$  で仮焼する。この仮焼を窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気で行うことにより、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）粉末中の  $\text{Fe}^{3+}$  が還元されることにより  $\text{Fe}^{2+}$  が発生し、W型フェライトが生成される。但し、この段階で  $\text{Fe}^{2+}$  の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 $\text{Fe}^{3+}$  が還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  が生成しやすくなるからである。

配合工程において第1副成分及び第2副成分をすでに添加している場合には、仮焼体を所定の粒度に粉碎することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

#### 【0021】

##### <解砕工程>



仮焼体は一般に顆粒状なので、これを解砕することが好ましい。解砕工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の粗粉になるまで処理する。

#### <粉碎工程>

続く、粉碎工程では、粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、さらに望ましくは $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ に粉碎する。また、この段階で、還元効果のあるカーボン粉末を添加することが、W型フェライトを単相に近い状態（または単相）で生成させる上で有効である。前述のように、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、粉碎に先立って第1副成分及び第2副成分を添加することができる。

#### 【0022】

粉碎工程は、第1の微粉碎及び第2の微粉碎と2段階、あるいはそれ以上に分けて実施することが磁気特性の観点から望ましい。以下、この粉碎方法について述べる。

第1の微粉碎では粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ に粉碎する。

粉碎方法にもよるが、粗粉をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉200gあたり60～100時間処理すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎に先立って $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、或いはさらに $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の粉末を添加してもよい。これら粉末の添加は第2の微粉碎に先立って行ってもよい。

#### 【0023】

熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、1秒～100時間保持する熱処理を行う。

第1の微粉碎を経ることにより $0.1 \mu\text{m}$ 未満の粉末である超微粉が不可避免的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の磁場成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では磁場成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた $0.1 \mu\text{m}$ 未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉（例えば $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の微粉）と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うものである。この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

なお、熱処理雰囲気は、仮焼工程と同様に非酸化性雰囲気とすればよい。

#### 【0024】

熱処理工程のあとに続く第2の微粉碎では熱処理された微粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ に粉碎する。この第2の微粉碎は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものである。粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉200gあたり10～40時間処理すればよい。

#### 【0025】

#### <磁場成形工程>

粉碎後、湿式または乾式で成形を行う。配向度を高くするためには、湿式成形を行うことが好ましいため、以下では湿式成形を行う場合について説明する。

湿式成形を採用する場合は、湿式粉碎後のスラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30～80wt%を占めることが望ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸（塩）、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが望ましい。次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場成形を行う。成形圧力は $0.1 \sim 0.5 \text{ ton/cm}^2$ 程度、印加磁場は $5 \sim 15 \text{ kOe}$ 程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用

いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが望ましい。

#### 【0026】

##### <熱処理工程>

本工程では、成形体を100～450℃、より好ましくは200～350℃の低温で、1～4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、 $\text{Fe}^{2+}$ の一部が酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ になる。つまり、本工程では、 $\text{Fe}^{2+}$ から $\text{Fe}^{3+}$ への反応をある程度進行させることにより、 $\text{Fe}^{2+}$ 量を所定量に制御するのである。

##### <本焼成工程>

続く本焼成工程では、成形体を1100～1270℃、より好ましくは1160～1240℃の温度で0.5～3時間保持して、焼成する。焼成雰囲気は、仮焼工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中とする。

以上の工程を経ることにより、本発明のフェライト焼結磁石を得ることができる。本発明のフェライト焼結磁石によれば、3.3 kOe以上の保磁力(HcJ)、4.6 kG以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。また、本発明は得られたフェライト焼結磁石を粉碎してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

#### 【0027】

以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼体から作製する場合には、第1副成分及び第2副成分を仮焼工程の前に添加する。第1副成分及び第2副成分を添加して得られた仮焼体は、解砕、粉碎が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述した熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、本発明のフェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

#### 【0028】

フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、本焼成工程の前のいずれかの段階で第1副成分及び第2副成分を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉碎することにより本発明のフェライト磁石粉末を作製することができる。

以上のとおりであり、本発明のフェライト磁石粉末としては、仮焼粉末、仮焼及び本焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼後に粉碎した後、熱処理された粉末、のいずれの形態をも包含している。

#### 【実施例1】

#### 【0029】

以下、本発明の具体的実施例を説明する。

以下の手順に従ってフェライト焼結磁石を作製した。

原料粉末として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末(1次粒子径:0.3  $\mu\text{m}$ )、 $\text{SrCO}_3$ 粉末(1次粒子径:2  $\mu\text{m}$ )を準備した。この原料粉末を、上記式(1)のnが表1及び表2になるように秤量した。秤量後、湿式ボールミルで16時間混合、粉碎した。次いで、粉碎粉末を乾燥して整粒した後、窒素中で1350℃、1時間仮焼し、粉末状の仮焼体を得た。その仮焼体を乾式振動ミルにより、10分間解砕して平均粒径1  $\mu\text{m}$ の粗粉とした。

#### 【0030】

続いて、粗粉を微粉碎した。微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉210gに対して水400mlを添加して88時間処理するというものである。第

1の微粉碎後に、微粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中、800℃で1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5℃/分とした。続いて、ボールミルを用いて25時間湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、ソルビトールを0.9wt%、さらにCaCO<sub>3</sub>粉末(1次粒子径:1μm)、SiO<sub>2</sub>粉末(1次粒子径:0.01μm)、CeO<sub>2</sub>粉末(1次粒子径:0.8μm)を表1及び表2に示す量だけ添加し、ボールミルを用いて40時間湿式粉碎してスラリを得た。なお、スラリ中の仮焼粉末の量は33wt%である。次に、粉碎終了後のスラリを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリを作製した。この湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界(縦磁場)は12kOe(1000kA/m)であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。

この成形体を250℃で3時間大気中に保持する熱処理を施した後、窒素中で昇温速度5℃/分、最高温度1200℃で1時間焼成し焼結体を得た。得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOeのBHトレーサを用いて磁気特性を評価した。その結果を、表1及び図1～図3に示す。

【0031】

【表1】

m	n	CaCO <sub>3</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	CeO <sub>2</sub> (wt%)	保磁力(HcJ) (Oe)	残留磁束密度(Br) (G)	組織
2.0	6.2	0.7	0.6	0.1	2855	4612	W
	6.4				3012	4661	
	6.6				3325	4653	
	7.0				3351	4658	
	7.4				3356	4666	
	7.8				3391	4670	
	8.0				3395	4681	
	8.2				3284	4668	
	8.3				3256	4468	
1.9	8.1	0.7	0	0.1	2989	4750	W
			0.2		3340	4675	
			0.6		3382	4654	
			0.9		3362	4605	
			1.5		3150	4402	
2.0	8.0	0.7	0.6	0	3284	4666	W
				0.05	3388	4678	W
				0.1	3395	4663	W
				0.3	3370	4654	W
				0.5	3356	4632	W
				0.7	3285	4589	W+M

【0032】

【表 2】

m	n	CaCO <sub>3</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	CeO <sub>2</sub> (wt%)	平均結晶粒径 ( $\mu$ m)
2.0	8.0	0.7	0.6	0	0.61
				0.05	0.52
				0.1	0.53
				0.5	0.60

## 【0033】

表1及び図1に示すように、mの値が2.0、CaCO<sub>3</sub>が0.7wt%、SiO<sub>2</sub>が0.6wt%及びCeO<sub>2</sub>が0.1wt%の場合において、nの値が小さくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また大きくなりすぎると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、nの値が6.45~8.15の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

## 【0034】

表1及び図2に示すようにmの値が1.9、nの値が8.1、CaCO<sub>3</sub>が0.7wt%及びCeO<sub>2</sub>が0.1wt%の場合において、SiO<sub>2</sub>の量が少なくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また多くなりすぎると保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、SiO<sub>2</sub>が0.2~1.4wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

## 【0035】

次に、表1及び図3に示すようにmの値が2.0、nの値が8.0、CaCO<sub>3</sub>が0.7wt%、及びSiO<sub>2</sub>が0.6wt%の場合において、CeO<sub>2</sub>を添加することにより保磁力(HcJ)を変動させることができる。特に、CeO<sub>2</sub>量が0.001~0.6wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

## 【0036】

以上のように、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及びCeO<sub>2</sub>を添加する場合において、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、及びCeO<sub>2</sub>上記組成式(1)におけるm及びnを特定することにより、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を高いレベルで兼備させることができる。

## 【0037】

表1に示した組成について得られた焼結体の構成相をX線回折により観察したところ、CeO<sub>2</sub>が0.5wt%まではW相がモル比で70%以上(表1には「W」と表記)であり、また、CeO<sub>2</sub>が0.7wt%になるとM相(各々、表1には「M」と表記)を含み、W相を含んでもモル比で70%未満であった。なお、X線回折の条件は以下のとおりである。

X線発生装置: 3kW、  
管電圧: 45kV、  
管電流: 40mA、  
サンプリング幅: 0.02deg、  
走査速度: 4.00deg/min、  
発散スリット: 1.00deg、  
散乱スリット: 1.00deg、  
受光スリット: 0.30mm

## 【0038】

表2に示す組成について得られた焼結体の平均結晶粒径を測定した。その結果を表2に

示す。表 2 に示すように添加量と平均結晶粒径には関連があり、添加量を変えることにより平均結晶粒径が変動することがわかる。 $\text{CeO}_2$  が本発明の範囲内にあると、平均で  $0.6 \mu\text{m}$  以下という微細な結晶粒とすることができる。なお、焼結体の A 面 (a 軸と c 軸が含まれる面) を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM 写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体の結晶粒径とした。そして、平均結晶粒径は 1 試料あたり 100 個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

#### 【0039】

以上と同様にして、表 3 に示す組成の焼結体を作製し、磁気特性を測定したところ、 $3 \text{ kOe}$  以上の保磁力 ( $H_c J$ ) 及び  $4.6 \text{ kG}$  以上の残留磁束密度 ( $B_r$ ) という特性を兼備することができなかった。なお、表 3 中の「H」はヘマタイト相を示している。

以上説明したように、本発明によれば、副成分をも考慮した最適な組成を有し、保磁力 ( $H_c J$ ) 及び残留磁束密度 ( $B_r$ ) を高いレベルで兼備することのできるフェライト磁性材料を提供する。

#### 【0040】

【表 3】

m	n	$\text{CaCO}_3$ (wt%)	$\text{SiO}_2$ (wt%)	添加物 (wt%)	保磁力 ( $H_c J$ ) (Oe)	残留磁束密度 ( $B_r$ ) (G)	組織
2.0	8.0	0.7	0.6	0	3284	4666	W
				$\text{TiO}_2$			W+M+H
				0.02	3046	4409	
				0.05	3095	4345	
				0.1	3010	4364	
				$\text{CuO}_2$			W+M+H
				0.05	2900	4421	
				0.1	2796	4421	
				0.2	2631	4406	
				0.3	2540	4428	

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0041】

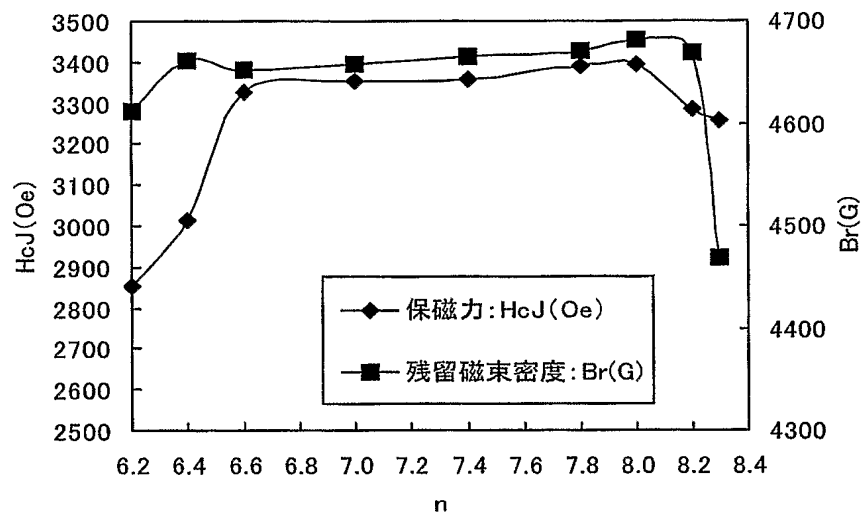
【図 1】  $\text{SrO} \cdot m(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (ただし、 $m=2.0$ 、 $n=6.2 \sim 8.3$ ) で表される主組成を有する焼結体の  $n$  と保磁力 ( $H_c J$ )、残留磁束密度 ( $B_r$ ) の関係を示すグラフである。

【図 2】  $\text{SrO} \cdot m(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (ただし、 $m=1.9$ 、 $n=8.1$ ) で表される主組成を有する焼結体の  $\text{SiO}_2$  量と保磁力 ( $H_c J$ )、残留磁束密度 ( $B_r$ ) の関係を示すグラフである。

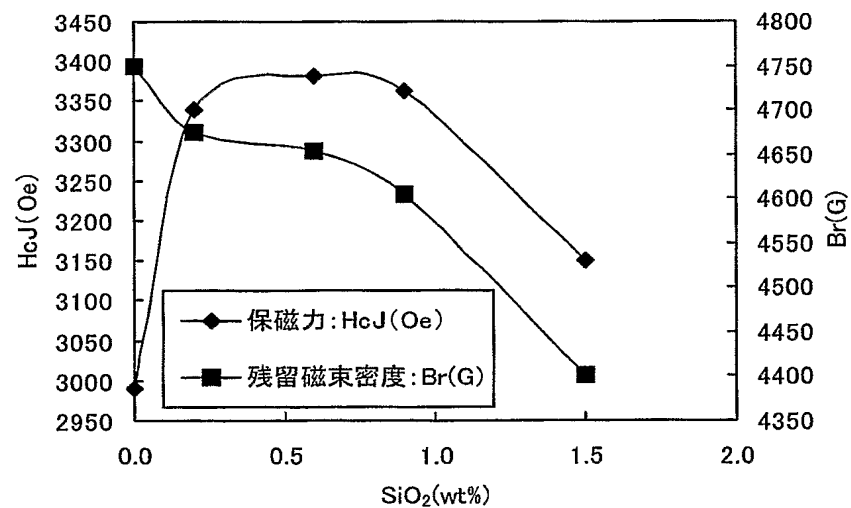
【図 3】  $\text{SrO} \cdot m(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (ただし、 $m=2.0$ 、 $n=8.0$ ) で表される主組成を有する焼結体の  $\text{CeO}_2$  量と保磁力 ( $H_c J$ )、残留磁束密度 ( $B_r$ ) の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

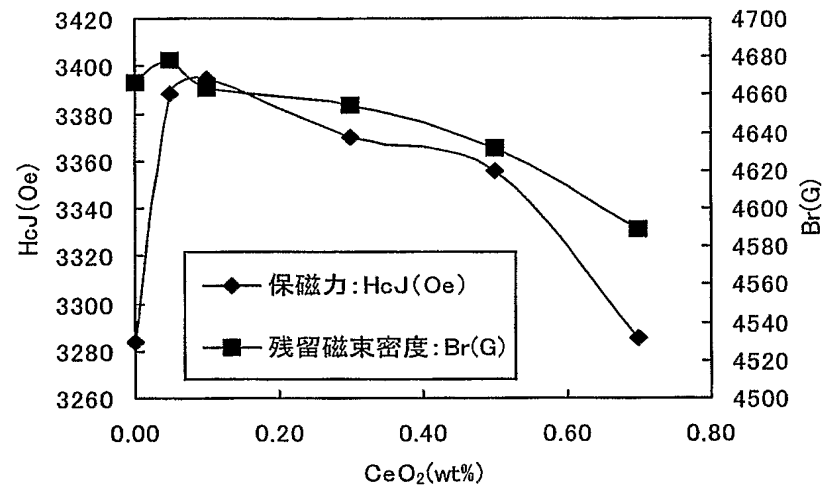
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上したW型を主相とするフェライト磁性材料を提供する。

【解決手段】 組成式が  $AO \cdot m(FeO) \cdot n(Fe_2O_3)$  (ただし、 $m=1.5 \sim 2.1$ 、 $n=6.45 \sim 8.15$ 、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素) で表される組成物を主成分とし、第1副成分としてCa成分及びSi成分の1種又は2種を  $CaCO_3$ 、 $SiO_2$  換算で、 $CaCO_3 : 0.3 \sim 3.0 \text{ wt\%}$ 、 $SiO_2 : 0.2 \sim 1.4 \text{ wt\%}$  を含有し、且つ、第2副成分としてCe成分を  $CeO_2$  換算で  $CeO_2 : 0.001 \sim 0.6 \text{ wt\%}$  含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

【選択図】 図3



特願 2 0 0 4 - 0 2 1 1 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社